

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008915352

WPI Acc No: 1992-042621/199206

XRAM Acc No: C92-018720

XRPX Acc No: N92-032783

Particles of tetra-calcium phosphate coated with apatite - prepd. by hydration, used with aq. acid to form hardenable compsns., useful as bone and tooth material

Patent Assignee: OSAKA CEMENT KK (OSAC-N); SHARP KK (SHAF )

Inventor: IKEGAMI S; IMURA A; SAITO T

Number of Countries: 004 Number of Patents: 015

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
DE 4124898	A	19920130	DE 4124898	A	19910726	199206	B
GB 2246770	A	19920212	GB 91116201	A	19910726	199207	
JP 4089307	A	19920323	JP 90200071	A	19900727	199218	
<b>JP 4085922</b>	A	19920318	JP 90200021	A	19900728	199219	
JP 4139050	A	19920513	JP 90262903	A	19900928	199226	
GB 2276372	A	19940928	GB 9116201	A	19910726	199436	
			GB 949902	A	19940518		
GB 2276372	B	19950315	GB 9116201	A	19910726	199514	
			GB 949902	A	19940518		
GB 2246770	B	19950329	GB 9116201	A	19910726	199516	
✓ US 5409982	A	19950425	US 91728683	A	19910712	199522	
			US 9374154	A	19930609		
JP 95068044	B2	19950726	JP 90200071	A	19900727	199534	N
JP 96005705	B2	19960124	JP 90262903	A	19900928	199608	
✓ US 5536575	A	19960716	US 91728683	A	19910712	199634	
			US 9374154	A	19930609		
			US 94360330	A	19941221		
✓ US 5569490	A	19961029	US 91728683	A	19910712	199649	
			US 9374154	A	19930609		
			US 94360330	A	19941221		
			US 95458713	A	19950602		
JP 2592984	B2	19970319	JP 90200021	A	19900727	199716	
✓ US 5652016	A	19970729	US 91728683	A	19910712	199736	
			US 9374154	A	19930609		
			US 94360330	A	19941221		
			US 95458713	A	19950602		
			US 96626380	A	19960402		

Priority Applications (No Type Date): JP 90262903 A 19900928; JP 90200021 A 19900727; JP 90200071 A 19900727

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 4089307	A		13 P		
------------	---	--	------	--	--

JP 4139050	A		8 P		
------------	---	--	-----	--	--

GB 2276372	A		43 P		
------------	---	--	------	--	--

Derived from application GB 9116201

GB 2276372	B		P		
------------	---	--	---	--	--

Derived from application GB 9116201

US 5409982	A	21 P	Cont of application US 91728683
JP 95068044	B2	10 P	Based on patent JP 4089307
JP 96005705	B2	6 P	Based on patent JP 4139050
US 5536575	A	20 P	Cont of application US 91728683
			Div ex application US 9374154
			Div ex patent US 5409982
US 5569490	A	20 P	Div ex application US 91728683
			Div ex application US 9374154
			Div ex application US 94360330
			Div ex patent US 5409982
JP 2592984	B2	3 P	Previous Publ. patent JP 4085922
US 5652016	A	20 P	Cont of application US 91728683
			Div ex application US 9374154
			Div ex application US 94360330
			Div ex application US 95458713
			Div ex patent US 5409982
			Div ex patent US 5536575
			Div ex patent US 5569490
DE 4124898	A	P	
GB 2246770	A	P	
JP 4085922	A	P	
GB 2246770	B	P	

Abstract (Basic): DE 4124898 A

Particles of tetra-Ca phosphate coated with apatite are claimed.

The apatite-coated particles of tetra-Ca phosphate are prep'd. by hydration of particles of tetra-Ca phosphate (claimed).

USE/ADVANTAGE - A setting compsn. contg. 100 pts. wt. of the coated particles and 5-80 pts., calc. as acid, of an aq. soln. of an acid is claimed. The mixts. harden to materials which have affinity with the living body and can be used as synthetic bone or tooth materials. The properties of the hardened material are at least as good as those of conventional biological material, and the physical properties are at least equiv. to those of hardened materials which have no affinity with the living body, e.g. Zn phosphate cement. (19pp

Title Terms: PARTICLE; TETRA; CALCIUM; PHOSPHATE; COATING; APATITE;

PREPARATION; HYDRATED; AQUEOUS; ACID; FORM; HARDEN; COMPOSITION; USEFUL; BONE; TOOTH; MATERIAL

Derwent Class: A14; A96; D21; D22; E33; P34; P42; P73

International Patent Class (Main): B05D-007/00; B32B-005/16; C01B-025/32; C04B-028/34; C08K-003/32; C30B-001/02

International Patent Class (Additional): A61K-006/033; A61K-006/06; A61K-033/42; A61L-002/16; A61L-027/00; C04B-012/02; C04B-022/16; C04B-024/26; C04B-028/23; C08L-033/02; C08L-035/00; C23C-016/24; C23C-016/56; C30N-001/02; H01L-021/20; H01L-021/205; H01L-021/324; C04B-024-08; C04B-028/34

File Segment: CPI; EngPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03720822      \*\*Image available\*\*

**MANUFACTURING METHOD OF SILICON THIN FILM**

PUB. NO.:      **04-085922** [JP 4085922 A]

PUBLISHED:      March 18, 1992 (19920318)

INVENTOR(s):      UEDA TORU

APPLICANT(s): SHARP CORP [000504] (A Japanese Company or Corporation), JP  
(Japan)

APPL. NO.:      02-200021 [JP 90200021]

FILED:      July 28, 1990 (19900728)

INTL CLASS:      [5] H01L-021/20; C23C-016/24; C23C-016/56; C30B-001/02;  
H01L-021/205; H01L-021/324

JAPIO CLASS:      42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components); 12.6 (METALS --  
Surface Treatment); 13.1 (INORGANIC CHEMISTRY -- Processing  
Operations)

JOURNAL:      Section: E, Section No. 1229, Vol. 16, No. 307, Pg. 104, July  
07, 1992 (19920707)

**ABSTRACT**

**PURPOSE:** To effectively form a polycrystalline silicon thin film in which crystal defects are remarkably reduced by a method wherein an amorphous silicon layer is formed on an insulating substrate by a vapor growth method, it is crystallized by processing under an inert gas atmosphere, and it is anneal-processed at a specific temperature under the inert gas atmosphere.

**CONSTITUTION:** An amorphous silicon layer 2' under a nitrogen gas circulation is formed on a quartz substrate 1 by a CVD method, and a substrate for forming the amorphous silicon layer is heat-processed at 500 to 700 deg.C under the nitrogen gas circulation to convert it into the polycrystalline silicon layer 2 of crystal grain diameter 0.5.mu.m. Next, the substrate formed multiple crystal silicon layer is anneal-processed at a temperature of 900 deg.C or higher under the nitrogen gas circulation with employment of a lamp anneal device, and a silicon thin film 4 wherein crystal defects are improved is obtained.

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

H 01 L 21/20  
C 23 C 16/24  
16/56  
C 30 B 1/02  
H 01 L 21/205  
21/324

識別記号

庁内整理番号

9171-4M  
8722-4K  
8722-4K  
8924-4G  
7739-4M

⑭ 公開 平成4年(1992)3月18日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 シリコン薄膜の製造方法

⑯ 特 願 平2-200021

⑰ 出 願 平2(1990)7月28日

⑱ 発 明 者 上 田 徹 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内

⑲ 出 願 人 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

⑳ 代 理 人 弁理士 野河 信太郎

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

シリコン薄膜の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 絶縁基板上に、非晶質シリコン層を気相成長法で形成し、この非晶質シリコン層を不活性ガス雰囲気下で約500～700℃の温度で処理して結晶化させ、次いで不活性ガス雰囲気下で900℃以上の温度でアニール処理することからなるシリコン薄膜の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

### (イ) 産業上の利用分野

本発明は、シリコン薄膜の製造方法に関する。さらに詳しくは各種半導体素子の基材や母材となるシリコン薄膜の製造方法に関する。

### (ロ) 従来の技術

従来から、各種半導体素子の基材や母材としてシリコン薄膜(厚み500Å～1μm程度)が用いられており、このシリコン薄膜の物理化学的特性が半導体素子の性能に大きな影響を及ぼすことが知

られている。

例えば、シリコン薄膜からなる薄膜トランジスタ(TFT)を利用したS-RAMにおいては、素子の低消費電流化の為に、TFTのリーク電流の低減と、メモリセルの安定化の為に、TFTのオン電流の増大が要求される。そして、この要求性能を満たすには、気相成長して得られた多結晶シリコン薄膜中における結晶粒界、結晶粒内の欠陥、すなわち局在単位をできるだけ低減させることが必要である。

例えば、シリコン薄膜を形成する代表的な手法として、SiH<sub>4</sub>を原料ガスとして用い、不活性ガス雰囲気下、約600℃程度の温度下で多結晶シリコンを気相成長する方法が知られている。しかし、このような方法では、結晶性の大きな(例えば、数μm)多結晶シリコン薄膜を得るのは困難であり、結晶欠陥ことに結晶粒界での欠陥が減少されたシリコン薄膜は得られない。

そこで、SiH<sub>4</sub>又はSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を原料ガスとして用い、不活性ガス雰囲気下約500℃の温度下で

非晶質シリコンを気相成長させ、次いで同じく不活性ガス雰囲気下で600℃程度の温度で処理して多結晶化させる方法も行われている（非晶質-多結晶化法）。

#### (ハ) 発明が解決しようとする課題

上記非晶質-多結晶化法においては、大きな結晶粒（場合によっては0.5 $\mu$ m以上）の多結晶シリコン薄膜を得ることができる。

しかしながら、このようにして得られた多結晶シリコン薄膜には結晶粒中に多数の欠陥が存在するという問題があった。

本発明はかかる状況下なされたものであり、ことに結晶欠陥が著しく減少された多結晶シリコン薄膜を効率良く形成することができる方法を提供しようとするものである。

#### (ニ) 課題を解決するための手段

かくして本発明によれば、絶縁基板上に、非晶質シリコン層を気相成長法で形成し、この非晶質シリコン層を不活性ガス雰囲気下で約500～700℃の温度で処理して結晶化させ、次いで不活性ガス

を用いることもできる。

かかる非晶質シリコン層は次いで不活性ガス雰囲気下で約500～700℃、好ましくは600～650℃の温度で結晶化処理に付される。処理時間は、通常48～96時間程度で充分であり、これにより非晶質シリコン層は固相成長して多結晶シリコン層に変換される。なお、この際の不活性ガスとしては、例えば窒素ガス、アルゴンガス等が適している。

このようにして得られた多結晶シリコン層は、次いでアニール処理に付される。アニール処理は、上記と同じく不活性ガス雰囲気下で行われ、処理温度は900℃以上とされ、通常、1000～1150℃とするのが好ましい。

900℃未満では、結晶欠陥が十分に減少された多結晶シリコン薄膜を得ることが困難である。ここで処理時間はランプアニール法を用いた場合には、通常30～300秒程度とするのが適しており、100～200秒とするのが好ましい。

このようにして得られたシリコン薄膜は、結晶粒界、結晶粒内の欠陥が著しく減少したものであ

る。雰囲気下で900℃以上の温度でアニール処理することからなるシリコン薄膜の製造方法が提供される。

本発明は、従来の非晶質-多結晶化法で得られた多結晶シリコン薄膜を、特定の高温下でアニール処理することにより、結晶欠陥が著しく減少された多結晶シリコン薄膜が得られるという事実の発見に基づくものである。

本発明では、まず、熱酸化したSi、石英等の絶縁基板上に非晶質シリコン層が形成される。この非晶質シリコン層は原料ガスとしてSiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>等のシランやポリシラン類を用い、公知の気相成長法で形成することができる。通常、不活性ガス中550～570℃程度温度下で気相成長を行うことにより、非晶質シリコン層を効率良く形成することができる。但し、前述したごとく、600℃程度の多結晶シリコンの気相成長条件下でシリコン層を形成し、これにシリコンイオンをイオン注入（例えば、ドーズ量 $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 、エネルギー40KeV）して非晶質化させた、非晶質シリコン層

り、種々の半導体素子の基材、母材として役立つものである。

#### (ホ) 作用

不活性ガス雰囲気下、900℃以上のアニール処理を行うことにより、比較的大粒径の多結晶シリコン薄膜中の結晶内部欠陥が著しく減少されることとなる。

#### (ヘ) 実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

##### 実施例1

##### （非晶質シリコン層の形成）

まず、第1図(a)に示すように、石英基板1上にSiH<sub>4</sub>を原料ガスとするCVD法により窒素ガス流速下約500Åの厚さの非晶質シリコン層2'を形成した。この際のCVDの条件は以下の通りである。

堆積温度：500℃

堆積速度：～10Å/min

圧力：0.3Torr

流通( $\text{SiH}_4$ ): 100sccm

N<sub>2</sub> 流量: 300sccm

(多結晶化)

上記非晶質シリコン層形成基板を、窒素ガス流通下、600℃で96時間加熱処理することにより、非晶質シリコン層2'を第1図(b)に示すように結晶粒径約0.5 $\mu\text{m}$ の多結晶シリコン層2に変換させた。なお、図中3は多結晶シリコン層中に存在する結晶欠陥を示すものである。

(高温アニール)

次いで、上記多結晶シリコン層形成基板を、窒素ガス流通下、ランプアニール装置を用いて1150℃の温度で150秒間アニール処理することにより、第1図に示されるように、結晶欠陥が改善されたシリコン薄膜4を得た。

なお、このシリコン薄膜4の結晶欠陥については、ESR(電子スピン共鳴)によって評価を行ったが、それにより、高温アニールをしない従来の多結晶シリコン薄膜に比して、約1/10であり、短時間の高温アニール処理にも拘わらず、欠陥の量

が著しく減少していることが確認された。

なお、上記実施例では、ランプアニール装置によって加熱を行ったが、電気炉を用いて1000℃で30分間高温アニール処理を行っても同様の結果が得られた。

実施例2

$\text{SiH}_4$ を原料ガスとして、下記条件で非晶質シリコン層を形成する以外、実施例1と同様にして500Åのシリコン薄膜4を形成した。

堆積温度: 500℃

堆積速度: ~70Å/min

圧力: 0.3Torr

流通( $\text{SiH}_4$ ): 100sccm

N<sub>2</sub> 流量: 300sccm

このようにして得られたシリコン薄膜は、実施例1と同様に、欠陥が著しく減少されたものであった。なお、本実施例では、結晶粒径が1 $\mu\text{m}$ を超える多結晶シリコン薄膜を得た(実施例1より大)。

(ト) 発明の効果

本発明によれば、結晶粒径が大きく、かつ粒内

に欠陥の少なく多結晶シリコン薄膜を形成することができ、これを用いることにより、とくにリーク電流が小さくオン電流の大きいTFTを作製することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図(a)~(c)は、本発明のシリコン薄膜の製造方法の製造工程を示す構成説明図である。

- 1……石英基板、2……多結晶シリコン層、
- 2'……非晶質シリコン層、
- 3……欠陥、4……シリコン薄膜。

代理人 弁理士 野 河 信太郎

第 1 図

(a)



(b)



(c)

